

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322023

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.Cl.

C08F 8/20

C08F 12/16

(21)Application number : 05-113121

(71)Applicant : MANAC INC

SEKISUI PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1993

(72)Inventor : IKEDA TOSHIKI

KAMATA KENICHI

MONNO SHINICHI

MISHIMA KIYOSHI

SAKABAYASHI ATSUSHI

TAKAHASHI AKIHISA

(54) PRODUCTION OF BROMINATED POLYSTYRENE FROM RECOVERED POLYSTYRENE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively utilize a recovered waste polystyrene foam by pulverizing or pelletizing it or reducing its volume, dissolving it in a halogenated hydrocarbon solvent to remove impurities, and brominating the soln. to produce a brominated polystyrene.

CONSTITUTION: A recovered polystyrene foam, pref. contg. 80wt.% or higher styrene units and from which foreign matters have been removed, is granulated, then pulverized or pelletized by melt extrusion with an extruder followed by cutting, and dissolved in a halogenated hydrocarbon solvent (e.g. ethylene dichloride). From the resulting soln. are removed solvent-insol. matters by filtration, etc., and pref. by further filtration after adsorbing the insol. matters with an adsorbent, e.g. diatom earth. Polystyrene dissolved in the solvent is brominated with bromine, etc., at -20 to 100°C using a catalyst, e.g. anhydrous aluminum chloride. After the completion of bromination, the reaction soln. is washed with water, neutralized, and distilled to remove the solvent, thus giving a brominated polystyrene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

02.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] How to dissolve the collected form polystyrene in a halogenated hydrocarbon solvent grinding or after reducing the volume or pelletizing, to remove insoluble matter, to brominate this solution subsequently, and to manufacture bromination polystyrene.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of manufacturing bromination polystyrene useful as a flame retarder of inflammable resin from recovery form polystyrene.

[0002]

[Description of the Prior Art] Form polystyrene is excellent in adiathermic, its degree of hardness is high, and its water absorption is small, it is excellent in the water resisting property, and excellent in impact absorptivity. Moreover, it is white and coloring is also easy, and since [with a beautiful appearance] it is comparatively cheap, it is broadly used for the rose-like shock absorbing material for a foaming board and package shock absorbing material used for the foaming sheet used for food containers, such as the bead foaming article and food-grade tray which are used for a home wrapping material or the fish box for fishery, and instant noodles, etc., the building-materials application which makes a heat insulator a subject.

[0003] However, processing of a plastic waste and playback-ization serve as an important problem of an environmental problem like [form polystyrene] other plastics. And since the volume is large as dust, form polystyrene is the target of waste treatment and is in the present condition which the related industry is united at last and began to start recycle activities.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is the activity approach of the trash of form polystyrene, grinding or after reducing the volume or pelletizing, it dissolves the collected form polystyrene in a halogenated hydrocarbon system solvent, it removes insoluble matter, subsequently comes out, brominates this solution, and relates to the approach of manufacturing bromination polystyrene.

[0005] It is desirable to be able to use foam, such as polystyrene, a styrene maleic anhydride copolymer, a polyethylene-styrene graft copolymer, a styrene-butane diene copolymer, an acrylonitrile styrene copolymer, and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, and to contain a styrene component 80% of the weight or more at least as form polystyrene used by this invention.

[0006] Form polystyrene may be mold goods and a foaming board, rose-like shock absorbing material, etc. which are used as building materials, such as foaming sheets, such as tableware containers, such as bead foaming articles, such as a home wrapping material and a fish box for fishery, a food-grade tray, and instant noodles, and a heat insulator, are used. Moreover, the foaming product colored or printed can also be used. Furthermore, the cut article with which the particle size of a foaming bead separated from specification, or the recovery article of the weld flash at the time of shaping can also be used.

[0007] When the collected form polystyrene is packaging and the foaming article by which fabricating was carried out, foreign matters, such as a label, a union string, and rubber material, are contained in many cases. Moreover, foreign matters are resin material, such as components other than form polystyrene, polypropylene, polyethylene terephthalate, and vinyl chloride resin, and the foam of those, and a metal body still like aluminum in many cases. Then, the activity which carries out separation sorting of the foreign matter in advance of regeneration of recovery form polystyrene is required.

[0008] the recovery form polystyrene used by this invention -- grinding -- or it is necessary to reduce the volume or pelletize, and can be used as a raw material of the bromination polystyrene of this invention. since it is hard to treat ** greatly when manufacture on transportation, storage, and industrialization level is considered although it is possible to use recovery form polystyrene as a raw material of bromination polystyrene as it is, without carrying out processing of grinding, reduction, or pelletizing -- grinding -- or it is necessary to reduce the volume or pelletize and to enlarge

specific gravity Coarse grinding of the form polystyrene after carrying out separation sorting of the foreign matter is carried out, it is pulverized further, and a grinding article is obtained. Or with the extruder after coarse grinding, after melting and extrusion, it can judge and can return to the resin of a pellet type. Moreover, after filtering a foreign matter at the wire gauze which fused with the extruder, without doing a separation sorting activity while the foreign matter had been intermingled, and was formed near the outlet of an extruder into recovery form polystyrene when the above foreign matters were not intermingled so much, it can extrude from nozzle metal mold etc., and can also judge and pelletize. Moreover, while pulverizing-izing by carrying out coarse grinding mechanically [when a foreign matter is contained below for a constant rate in recovery form polystyrene] as it is, and applying shearing force again mechanically in this coarse-grinding object, carry out a temperature up with frictional heat more than the softening temperature of polystyrene, and it is made to soften, and most air bubbles are deaerated, and the volume is made to reduce. Furthermore, an impact type pulverizer can grind this deaerated pulverizing object to an indeterminate form resin particle below with the softening temperature of polystyrene. for example, in the recovery form polystyrene by which 10 or less % of the weight of the foreign matter was intermingled While carrying out coarse grinding mechanically and applying and pulverizing-izing shearing force again mechanically in this coarse-grinding object Carry out a temperature up with frictional heat more than the softening temperature of polystyrene, make it soften, deaerate and reduce most air bubbles, and the volume of foam is made into or less about 1 / 5. Furthermore, what ground the deaerated this pulverizing object to the indeterminate form resin particle with the impact type pulverizer below with the softening temperature of polystyrene can be used suitably.

[0009] As mentioned above, grinding or the polystyrene reduced or pelletized can also be brominated as it is, after dissolving in a halogenated hydrocarbon solvent, but in order to obtain the bromination polystyrene which was excellent in thermal resistance as a flame retarder, it is necessary to remove said solvent insoluble matter by approaches, such as filtration and centrifugation. Furthermore, after the dissolution, after adding adsorbents, such as diatomaceous earth, silica gel, activated clay, and activated carbon, and making insoluble matter adsorb, it is more desirable to carry out filtration removal. As a halogenated hydrocarbon solvent, bromination hydrocarbons, such as chlorinated hydrocarbons, such as a methylene chloride, chloroform, a carbon tetrachloride, ethylene dichloride, 1,1,1-trichloroethane, a trichloroethylene, tetrachloroethylene, and mono-chlorobenzene, a methylene bromide, and ethylene dibromide, are used. When bromination is presented without removing insoluble matter The fusion inhibitor at the time of the pre-expansion of the manufacture included in the collected form polystyrene, Finishing agents, such as a welding accelerator at the time of shaping, and an antistatic agent, cellular adjustment, and a cellular stabilizer, When the unstable compound generated thermally, and the bromination polystyrene obtained becomes a thing inferior to thermal resistance and it blends with resin as a flame retarder with additives, such as lubricant and a foaming agent, decomposition and a coloring phenomenon are caused and the commodity value of mold goods is reduced.

[0010] Next, the polystyrene which dissolved in said solvent is brominated by the general approach. For example, a bromine, a bromine chloride, etc. can be used as a brominating agent. As a catalyst of bromination, metals, such as Lewis acid, such as anhydrous salt-ized aluminum, the anhydrous salt-ized second iron, and an antimony trichloride, or aluminum, iron, and antimony, can be used. -20-100 degrees C of reaction temperature are desirable. After the bromination polystyrene solution after a bromination reaction carries out rinsing neutralization and removes acid content and mineral salt, it can obtain the bromination polystyrene of fine particles or a solid-state by dropping a solvent into poor solvents, such as distilling off or a methanol, and ethanol.

[0011] The bromine content of the bromination polystyrene obtained by the approach of this invention is desirable when that it is 20 - 70 % of the weight takes into consideration the use as a flame retarder of inflammable resin.

[0012] As inflammable resin, polystyrene, styrene resin like ABS, polyolefine like polyethylene or polypropylene, thermoplastic polyester like polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate, Nylon 66, a polyamide like Nylon 46, etc. are mentioned.

[0013]

[Example] This invention is not limited by these examples, although an example is given to below and this invention is further explained to a detail.

[0014] Synthetic (example 1) 1L of bromination polystyrene Within a glass reactor (it has churning equipment, a capacitor, a thermometer, a dropping funnel, and a gas absorber), it is 75g of recovery reduction articles of form polystyrene. Ethylene dichloride (Following EDC is called) 750g It dissolves and is 20g of diatomaceous earth further. After making insoluble matter adsorb in addition, agitating, nutsche filtration removed insoluble matter and diatomaceous earth. It is 6g of antimony trichlorides to filtrate. 370g of EDC solutions of 70% of the weight of the bromine chloride beforehand adjusted while keeping the internal temperature at 15-25 degrees C, agitating, after carrying out the churning dissolution in addition It was dropped over 2 hours and made to ripe at further 15-25 degrees

C for 1 hour. After returning a superfluous bromine chloride after aging termination and neutralizing and rinsing the EDC solution of bromination polystyrene, it was dropped into the methanol and crystallization was carried out. Bromination polystyrene 205g of after filtration desiccation and fine particles It obtained. The bromine content of the obtained bromination polystyrene was 68.5%. The result of having analyzed a bromine content, thermogravimetric analysis (5%, 10% weight reduction temperature), the appearance hue, and the amount of heating generating HBr(s) is shown in Table 1. Moreover, analysis was performed by the following approaches.

[0015] - The bromine content was measured by the approach according to a flask combustion method (JIS K-7299).

- The thermostat flex time 8100 (Rigaku make) was used for thermogravimetric analysis as a measuring device.

Moreover, an ambient atmosphere is air (about 50 ml/min), and a programming rate is 10degree C/min. It measured by carrying out.

- The appearance hue was measured with the color color difference meter (the Minolta Camera make, CR-100 mold), and was searched for as a value of L, a, and b display system.

- the gas absorption bottle (100ml of distilled water) which the amount of heating generating HBr(s) set the heating tube to the electric furnace, blew in further, and was equipped with tubing -- connecting -- an electric furnace -- nitrogen gas (about 50 ml/min) -- through and 3g of samples the amount of bromines of gas absorption water after putting into a heating tube and heating at 200 degrees C for 1 hour -- Bolu Hurd -- quantitative analysis was carried out by law.

[0016] (Example 2) It sets in the example 1 and is EDC750g of a solvent. 1,500g of methylene bromides It is 370g of EDC solutions of the bromine chloride of a brominating agent to anhydrous salt-sized aluminum about the antimony trioxide of a catalyst. 359g of bromines It is 208g of fine particles of bromination polystyrene with the same approach as an example 1 except having changed. It obtained. An analysis result is shown in Table 1.

[0017] (Example 1 of a comparison) It is 213g of fine particles of bromination polystyrene with the same approach as an example 1 except having presented bromination as it is in the example 1, without performing adsorption and filtration of insoluble matter from the EDC solution of the polystyrene before bromination. It obtained. An analysis result is shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
臭素化剤	塩化臭素	臭素	塩化臭素
触媒	$SbCl_3$	$AlCl_3$	$SbCl_3$
臭素化前の不溶物の濾過	有	有	無
臭素含有量 (%)	68.5	67.9	61.5
TGA 5%重量減少温度 (°C)	357	353	342
50%重量減少温度 (°C)	401	399	373
加熱発生HBr量 (%)	0.04	0.12	0.50
外観色相 (L値)	94.8	92.3	85.2

[0019] To the evaluation (examples 3 and 4 and example 2 of comparison) polyethylene terephthalate (Teijin TR-4550BH) of the fire retardancy and the mechanical characteristic of resin mold goods The bromination polystyrene, the antimony trioxide (NIHON SEIKO ATOX-S) which were obtained in examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison, By the blending ratio of coal which shows a glass fiber (3MA429made from Asahi fiberglass-A) in Table 2, after mixing, It kneaded with the laying temperature of 280 degrees C with the twin screw extruder (RY-30made from ****-30-VS3.7), and immediately after extruding from the nozzle metal mold attached at the tip of an extruder, the extruded strand was cooled underwater and it pelletized by the pelletizer. After drying this pellet at 120 degrees C for 24 hours, using the injection molding machine (product F85 made from KUROKKUNA), it fabricated with the cylinder temperature of 240-265 degrees C, and the die temperature of 140-150 degrees C, and the test piece was obtained. The physical-properties trial was performed by the following approach about the obtained test piece. The test result is shown in Table 2.

- Heat deflection temperature is JIS. K It measured by the approach according to 7207.

- Flexural strength is JIS. K It measured by the approach according to 7203.
- Tensile strength is JIS. K It measured by the approach according to 7113.
- The combustion test was measured by the approach according to UL94 (1/16 inch).
- An oxygen index is JIS. K It measured by the approach according to 7201.

[0020]

[Table 2]

表 2

配合割合 (単位: 重量部)

		実施例 3	実施例 4	比較例 2
配 合 割 合	P E T樹脂	100	100	100
	臭素化ポリスチレン	実施例 1 で得たもの	実施例 2 で得たもの	比較例 1 で得たもの
		15	15	15
	三酸化アンチモン	5	5	5
	ガラス繊維	50	50	50
物 性 試 験 結 果	熱変形温度 (°C)	236.5	235.5	221.5
	曲げ強度 (kg/mm ²)	19.1	19.6	15.3
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	1,074	1,171	957
	引張強度 (kg/mm ²)	14.1	11.8	8.5
	破断伸び (%)	1.6	1.2	0.5
	燃焼試験 (1/16 インチ)	V-0	V-0	V-2
	酸素指数	34.2	33.8	30.2

[0021] (Examples 5 and 6 and example 3 of a comparison) To Nylon 66 resin (Toray Industries ARAMIN CM3001N) The bromination polystyrene, the antimony trioxide (NIHON SEIKO ATOX-S) which were obtained in examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison, By the blending ratio of coal which shows a glass fiber (03MAFT(s)[made from the Asahi fiberglass]-2A) in Table 3, after mixing, It kneaded with the laying temperature of 240-260 degrees C with the twin screw extruder, and immediately after extruding from the nozzle metal mold attached at the tip of an extruder, the extruded strand was cooled underwater and it pelletized by the pelletizer. After carrying out the vacuum drying of the obtained pellet at 80 degrees C for 5 hours, using the injection molding machine, it fabricated with the cylinder temperature of 255-265 degrees C, and the die temperature of 100 degrees C, and the test piece was obtained. About the obtained test piece, the physical-properties trial was performed with the same test method as examples 3 and 4 and the example 2 of a comparison. The result is shown in Table 3.

[0022]

[Table 3]

表 3

配合割合 (単位 : 重量部)

		実施例 5	実施例 6	比較例 3
配 合 割 合	ナイロン 6 6	100	100	100
	臭素化ポリスチレン	実施例 1 で得たもの	実施例 2 で得たもの	比較例 1 で得たもの
		30	30	30
	三酸化アンチモン	8	8	8
	ガラス繊維	60	60	60
物 性 試 験 結 果	熱変形温度 (°C)	242.5	241.7	240.4
	曲げ強度 (kg/mm ²)	20.6	21.2	15.3
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	928	899	543
	燃焼試験 (1/16 インチ)	V-0	V-0	V-2
	酸素指数	34.3	33.7	30.8

[0023]

[Effect of the Invention] The bromination polystyrene which is obtained according to this invention uses the collected form polystyrene as a raw material, and contributes to society as the effective activity approach of these trash. Moreover, the obtained bromine polystyrene should be excellent in an appearance hue and thermal resistance, and especially the mold goods obtained from the resin constituent which blended bromination polystyrene with inflammable resin should be excellent in fire retardancy, thermal resistance, and a mechanical characteristic. That is, since it is removed before the various additives contained in the collected form polystyrene brominating and an unstable compound does not generate thermally by bromination, also when it is used as a flame retarder, it can excel, mold goods can be obtained and commodity value can be raised.

[Translation done.]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322023

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20	MGV			
12/16	MJY			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-113121	(71) 出願人	000113780 マナック株式会社 広島県福山市西町2丁目10番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)5月14日	(71) 出願人	000002440 積水化成工業株式会社 奈良県奈良市南京町1丁目25番地
		(72) 発明者	池田 敏喜 滋賀県大津市瀬田3丁目25-8
		(72) 発明者	鎌田 健一 京都府乙訓郡大山崎町円明寺北組2-7, 2-303
		(74) 代理人	弁理士 神岡 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回収した発泡ポリスチレンを原料とする臭素化ポリスチレンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 回収した発泡ポリスチレンを粉砕または減容、あるいはペレット化した後、ハロゲン化炭化水素系溶剤に溶解して不溶物を除去し、次いでこの溶液を臭素化して、臭素化ポリスチレンを製造する方法。

【効果】 本発明の方法によって得られる臭素化ポリスチレンは、回収した発泡ポリスチレンを原料とするものであり、これら廃棄物の有効な活用方法として、社会的に貢献するものである。また得られた臭素化ポリスチレンは、外観色相及び耐熱性に優れ、特に、臭素化ポリスチレンを可燃性樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成形品は、難燃性、耐熱性、機械特性に優れたものとすることができる。

(2)

特開平6-322023

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 回収した発泡ポリスチレンを粉碎または減容、あるいはベレット化した後、ハロゲン化炭化水素系溶剤に溶解して不溶物を除去し、次いでこの溶液を臭素化して、臭素化ポリスチレンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回収発泡ポリスチレンから可燃性樹脂の離染剤として有用な臭素化ポリスチレンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】発泡ポリスチレンは、断熱性に優れ、硬度が高く、吸水率が小さく、耐水性に優れており、衝撃吸収性に優れている。また外観も美しい白色であり、着色も容易で、しかも比較的安価であることから、家庭用包材や水産用魚箱に使用されるビーズ発泡成形品、食品用トレイやカップ通など食品容器などに使用される発泡シート、断熱材を主体とする建材用途などに使用される発泡ボード、包装緩衝材用のバラ状緩衝材などに、幅広く使用されている。

【0003】しかしながら、発泡ポリスチレンも他のプラスチックと同様に、プラスチック廃棄物の処理、再生化が環境問題の重要課題となっている。しかも、発泡ポリスチレンはゴミとして容積が大きいため、廃棄物処理のターゲットになっており、ようやく関連業界が一体となってリサイクル活動に着手しはじめた現況にある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、発泡ポリスチレンの廃棄物の活用方法であり、回収した発泡ポリスチレンを粉碎または減容、あるいはベレット化した後、ハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解して不溶物を除去し、次いでこの溶液を臭素化して、臭素化ポリスチレンを製造する方法に関するものである。

【0005】本発明で用いる発泡ポリスチレンとしては、ポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン-スチレングラフト共重合体、スチレン-ブタンジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタンジエン-スチレン共重合体などの発泡体を用いることができ、少なくともスチレン成分を80重量%以上含有することが望ましい。

【0006】発泡ポリスチレンは成形品であってもよく、家庭用包材や水産用魚箱などのビーズ発泡成形品、食品用トレイやカップ通などの食器容器などの発泡シート、断熱材など建材として用いられる発泡ボード、バラ状緩衝材などが用いられる。また、着色または印刷された発泡製品も使用することができる。さらには、発泡ビーズの粒径が規格をはずれたカット品あるいは成形時の

包材や二次加工された発泡成形品である場合には、ラベル、結束紐、ゴム材等の異物が含まれていることが多い。また異物が発泡ポリスチレン以外の成分、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂等の樹脂材及びその発泡体、更にはアルミニウムのような金属体であることも多い。そこで、回収発泡ポリスチレンの再生処理に先立ち、異物を分離選別する作業が必要である。

【0008】本発明で使用する回収発泡ポリスチレンは、粉碎または減容、あるいはベレット化する必要がある。本発明の臭素化ポリスチレンの原料として使用することができる。回収発泡ポリスチレンは粉碎または減容、あるいはベレット化の処理をせずにそのまま臭素化ポリスチレンの原料として使用することは可能であるが、輸送、貯蔵および工業化レベルでの製造を考えた場合、嵩が大きく扱いにくいいため、粉碎または減容、あるいはベレット化して比重を大きくする必要がある。異物を分離選別した後の発泡ポリスチレンを、粗粉碎し、更に微粉碎して粉碎品を得る。あるいは、粗粉碎後押出機で熔融、押出し後、裁断してベレット状の樹脂に長することができる。また、回収発泡ポリスチレン中に、上記のような異物がさほど混在していない場合には、分離選別作業を行わずに、異物が混在したまま押出機で熔融し、押出機の出口付近に設けられた金網で異物を濾過した後、ノズル金型等より押出し、裁断を行い、ベレット化することもできる。また、回収発泡ポリスチレン中に異物が一定量以下しか含まれない場合には、そのまま機械的に粗粉碎し、該粗粉碎物に再度機械的に剪断力を加えることにより微粉碎化すると共に、摩擦熱によりポリスチレンの軟化温度以上に昇温して軟化させ、大部分の気泡を脱気して減容させる。さらに、この脱気した微粉碎物をポリスチレンの軟化温度以下で、衝撃式粉碎機により不定形樹脂粒に粉碎することができる。例えば、10重量%以下の異物が混在した回収発泡ポリスチレンでは、機械的に粗粉碎し、該粗粉碎物に再度機械的に剪断力を加えて微粉碎化すると共に、摩擦熱によりポリスチレンの軟化温度以上に昇温して軟化させ、大部分の気泡を脱気して減容して発泡体の容積を約1/5以下とし、さらに、該脱気した微粉碎物をポリスチレンの軟化温度以下で衝撃式粉碎機により不定形樹脂粒に粉碎したものを好適に使用することができる。

【0009】上記のように粉碎または減容、あるいはベレット化したポリスチレンはハロゲン化炭化水素系溶剤に溶解後、そのまま臭素化することも可能であるが、離染剤として耐熱性に優れた臭素化ポリスチレンを得るためには、前記溶剤不溶物を濾過、遠心沈降などの方法により除去する必要がある。更に溶解後、珪藻土、シリカゲル、活性炭などの吸着剤を加えて不溶物を

(3)

特開平6-322023

3

ホルム、四塩化炭素、エチレンジクロライド、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、モノクロルベンゼンなどの塩素化炭化水素、臭化メチレン、エチレンジブロマイドなどの臭素化炭化水素が用いられる。不溶物を除去しないで臭素化に供した場合は、回収した発泡ポリスチレン中に含まれる製造の予備発泡時の合着防止剤、成形時の融着促進剤および帯電防止剤などの表面処理剤、気泡調整および気泡安定剤、滑剤、発泡剤などの添加剤によって熱的に不安定な化合物が生成し、得られる臭素化ポリスチレンは耐熱性に劣るものとなり、難燃剤として樹脂に配合した際に、分解、着色現象を引き起こし、成形品の商品価値を低下させる。

【0010】次に前記溶媒に溶解したポリスチレンを一般的な方法で臭素化する。例えば臭素化剤としては、臭素、塩化臭素などを用いることができる。臭素化の触媒としては、無水塩化アルミニウム、無水塩化第二鉄、三塩化アンチモンなどのルイス酸、またはアルミニウム、鉄、アンチモンなどの金属を使用することができる。反応温度は-20〜100℃が好ましい。臭素化反応後の臭素化ポリスチレン溶液は、水洗中和して酸分および無機塩を除去した後、溶媒を留去あるいはメタノール、エタノールなどの貧溶剤中へ滴下することにより、粉体または固体の臭素化ポリスチレンを得ることができる。

【0011】本発明の方法で得られる臭素化ポリスチレンの臭素含有率は、20〜70重量%であることが可燃性樹脂の難燃剤としての使用を考慮した場合好ましい。

【0012】可燃性樹脂としては、ポリスチレンやABSのようなスチレン系樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような熱可塑性ポリエステル、ナイロン66やナイロン46のようなポリアミドなどが挙げられる。

【0013】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0014】臭素化ポリスチレンの合成

（実施例1）1Lのガラス製反応器（攪拌装置、コンデンサー、温度計、滴下ロート及びガス吸収装置を備える）内で、発泡ポリスチレンの回収溶容品75gをエチレンジクロライド（以下EDCと称する）750gに溶

4

解し、さらに珪藻土20gを加え、攪拌しながら不溶物を吸着させた後、ヌッチェ濾過により不溶物と珪藻土を除去した。濾液に三塩化アンチモン6gを加え攪拌溶解した後、攪拌しつつ内温を15〜25℃に保ちながら、予め調整した70重量%の塩化臭素のEDC溶液370gを2時間かけて滴下し、さらに15〜25℃で1時間熟成させた。熟成終了後、過剰の塩化臭素を還元し、臭素化ポリスチレンのEDC溶液を中和、水洗した後、メタノール中に滴下し、晶析させた。濾過乾燥後、粉体の臭素化ポリスチレン205gを得た。得られた臭素化ポリスチレンの臭素含有量は68.5%であった。臭素含有量、熱重量分析（5%、10%重量減少温度）、外観色相および加熱発生HBr量を分析した結果を表1に示す。また分析は以下の方法で行った。

【0015】・臭素含有量はフラスコ燃焼法（JIS K-7299）に従う方法で測定した。

・熱重量分析は、測定装置としてサーモフレックス8100（リガク製）を使用した。また雰囲気は空気（約50ml/min）、昇温速度は10℃/min、として測定した。

・外観色相は、色彩色差計（ミノルタカメラ製、CR-100型）によって測定し、L、a、b表示系の値として求めた。

・加熱発生HBr量は電気炉に加熱管をセットし、さらに吹き込み管を備えたガス吸収瓶（蒸留水100ml）に接続し、電気炉に窒素ガス（約50ml/min）を通し、試料3gを加熱管に入れ、200℃で1時間加熱した後、ガス吸収水の臭素量をボルハード法により定置分析した。

【0016】（実施例2）実施例1において、溶剤のEDC750gを臭化メチレン1,500gに、触媒の三塩化アンチモンを無水塩化アルミニウムに、臭素化剤の塩化臭素のEDC溶液370gを臭素359gに変更した以外は、実施例1と同様の方法で臭素化ポリスチレンの粉体208gを得た。分析結果は表1に示す。

【0017】（比較例1）実施例1において、臭素化前のポリスチレンのEDC溶液から不溶物の吸着・濾過を行わずに、そのまま臭素化に供した以外は、実施例1と同様の方法で臭素化ポリスチレンの粉体213gを得た。分析結果は表1に示す。

【0018】

【表1】

(4)

特開平6-322023

5

5

表1

	実施例1	実施例2	比較例1
臭素化剤	塩化臭素	臭素	塩化臭素
触媒	$SbCl_5$	$AlCl_3$	$SbCl_5$
臭素化前の不溶物の濾過	有	有	無
臭素含有量 (%)	68.5	67.9	61.5
TGA 5%重量減少温度 (°C)	357	353	342
50%重量減少温度 (°C)	401	399	373
加熱発生HBr量 (%)	0.04	0.12	0.50
外観色相 (L値)	94.8	92.3	85.2

【0019】樹脂成形品の燃焼性と機械特性の評価
 (実施例3、4及び比較例2) ポリエチレンテレフタレート (帝人製TR-4550BH) に、実施例1、2及び比較例1で得られた臭素化ポリスチレン、三酸化アンチモン (日本精鉱製ATOX-S)、ガラス繊維 (旭ファイバーグラス製3MA429-A) を表2に示す配合割合で混合後、二軸押出機 (陸亜製RY-30-30-VS3.7) により設定温度280°Cで混練し、押出機先端に付設されたノズル金型から押出した直後に、押出されたストランドを水中で冷却し、ペレタイザーでペレット化した。このペレットを120°Cで24時間乾燥した後、射出成形機 (クロックナー製F85) を用い、シリンダー温度240~265°C、金型温度140~150°Cで成形して試験片を得た。得られた試験片について

下記の方法で物性試験を行った。表2にその試験結果を示す。

・熱変形温度はJIS K 7207に準ずる方法で測定した。

・曲げ強度はJIS K 7203に準ずる方法で測定した。

・引張強度はJIS K 7113に準ずる方法で測定した。

・燃焼試験はUL94 (1/16インチ) に準ずる方法で測定した。

・酸素指数はJIS K 7201に準ずる方法で測定した。

【0020】

【表2】

(5)

特開平6-322023

7

8

表2

配合割合 (単位: 重量部)

		実施例3	実施例4	比較例2
配合割合	PET樹脂	100	100	100
	臭素化ポリスチレン	実施例1 で得たもの	実施例2 で得たもの	比較例1 で得たもの
		15	15	15
	三酸化アンチモン	5	5	5
	ガラス繊維	50	50	50
物性試験結果	熱変形温度 (°C)	236.5	235.5	221.5
	曲げ強度 (kg/mm ²)	19.1	19.6	15.3
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	1,074	1,171	957
	引張強度 (kg/mm ²)	14.1	11.8	8.5
	破断伸び (%)	1.6	1.2	0.5
	燃焼試験 (1/16 インチ)	V-0	V-D	V-2
	酸素指数	34.2	33.8	30.2

【0021】(実施例5、6及び比較例3)ナイロン66樹脂(京レ製アラミンCM3001N)に、実施例1、2及び比較例1で得られた臭素化ポリスチレン、三酸化アンチモン(日本精鉱製ATOX-S)、ガラス繊維(旭ファイバーグラス製03MAFT-2A)を表3に示す配合割合で混合後、二軸押出機により設定温度240~260℃で混練し、押出機先端に付設されたノズル金型から押出した直後に、押出されたストランドを水

中で冷却し、ペレタイザーでペレット化した。得られたペレットを80℃で5時間真空乾燥した後、射出成形機を用い、シリンダー温度255~265℃、金型温度100℃で成形して試験片を得た。得られた試験片について、実施例3、4及び比較例2と同様の試験方法で物性試験を行った。その結果を表3に示す。

【0022】

【表3】

(6)

特開平6-322023

9

10

表3

配合割合 (単位: 重量部)

		実施例5	実施例6	比較例3
配合割合	ナイロン66	100	100	100
	臭素化ポリスチレン	実施例1 で得たもの	実施例2 で得たもの	比較例1 で得たもの
		30	30	30
	三酸化アンチモン	8	8	8
	ガラス繊維	60	60	60
物性試験結果	熱変形温度 (°C)	242.5	241.7	240.4
	曲げ強度 (kg/mm ²)	20.6	21.2	15.3
	曲げ弾性率 (kg/mm ²)	928	899	543
	燃焼試験 (1/16 インチ)	V-0	V-0	V-2
	酸素指数	34.3	33.7	30.8

【0023】

【発明の効果】本発明によれば得られる臭素化ポリスチレンは、回収した発泡ポリスチレンを原料とするものであり、これら廃棄物の有効な活用方法として、社会に貢献するものである。また、得られた臭素化ポリスチレンは、外観色相及び耐熱性に優れ、特に、臭素化ポリスチレンを可燃性樹脂に配合した樹脂組成物から得られる成*

* 形品は、難燃性、耐熱性、機械特性に優れたものとしてすることができる。すなわち、回収した発泡ポリスチレン中に含まれる種々の添加剤が臭素化前に除去されるため、臭素化によって熱的に不安定な化合物が生成しないので、難燃剤として使用した場合にも、優れて成形品を得ることができ、商品価値を向上させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 門野 晋一

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

(72)発明者 三島 清志

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

(72)発明者 酒林 淳

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

(72)発明者 高橋 明久

広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.